

**VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM  
GEBIET DES PATENTWESENS**

**PCT**

**INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT**  
(Artikel 36 und Regel 70 PCT)

REC'D 16 AUG 2004

PCT



Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts 0000053458	<b>WEITERES VORGEHEN</b> siehe Mitteilung über die Übersendung des internationalen vorläufigen Prüfungsberichts (Formblatt PCT/PEA/416)	
Internationales Aktenzeichen PCT/EP 03/03901	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 15.04.2003	Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr) 25.04.2002
Internationale Patentklassifikation (IPK) oder nationale Klassifikation und IPK C09B5/62		
Anmelder BASF AKTIENGESELLSCHAFT et al		

1. Dieser internationale vorläufige Prüfungsbericht wurde von der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 36 übermittelt.
2. Dieser BERICHT umfaßt insgesamt 5 Blätter einschließlich dieses Deckblatts.
  - ☒ Außerdem liegen dem Bericht ANLAGEN bei; dabei handelt es sich um Blätter mit Beschreibungen, Ansprüchen und/oder Zeichnungen, die geändert wurden und diesem Bericht zugrunde liegen, und/oder Blätter mit vor dieser Behörde vorgenommenen Berichtigungen (siehe Regel 70.16 und Abschnitt 607 der Verwaltungsrichtlinien zum PCT).

Diese Anlagen umfassen insgesamt 5 Blätter.

3. Dieser Bericht enthält Angaben zu folgenden Punkten:

- I ☒ Grundlage des Bescheids
- II ☐ Priorität
- III ☐ Keine Erstellung eines Gutachtens über Neuheit, erfinderische Tätigkeit und gewerbliche Anwendbarkeit
- IV ☐ Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung
- V ☒ Begründete Feststellung nach Regel 66.2 a)ii) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung
- VI ☐ Bestimmte angeführte Unterlagen
- VII ☐ Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung
- VIII ☐ Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

Datum der Einreichung des Antrags  17.09.2003	Datum der Fertigstellung dieses Berichts  16.08.2004
Name und Postanschrift der mit der internationalen Prüfung beauftragten Behörde   Europäisches Patentamt - P.B. 5818 Patentlaan 2 NL-2280 HV Rijswijk - Pays Bas Tel. +31 70 340 - 2040 Tx: 31 651 epo nl Fax: +31 70 340 - 3016	Bevollmächtigter Bediensteter  Ginoux, C Tel. +31 70 340-2839  

**I. Grundlage des Berichts**

1. Hinsichtlich der **Bestandteile** der internationalen Anmeldung (*Ersatzblätter, die dem Anmeldeamt auf eine Aufforderung nach Artikel 14 hin vorgelegt wurden, gelten im Rahmen dieses Berichts als "ursprünglich eingereicht" und sind ihm nicht beigelegt, weil sie keine Änderungen enthalten (Regeln 70.16 und 70.17)*):

**Beschreibung, Seiten**

1-35 in der ursprünglich eingereichten Fassung

**Ansprüche, Nr.**

1-5 eingegangen am 29.03.2004 mit Schreiben vom 24.03.2004

2. Hinsichtlich der **Sprache**: Alle vorstehend genannten Bestandteile standen der Behörde in der Sprache, in der die internationale Anmeldung eingereicht worden ist, zur Verfügung oder wurden in dieser eingereicht, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.

Die Bestandteile standen der Behörde in der Sprache: zur Verfügung bzw. wurden in dieser Sprache eingereicht; dabei handelt es sich um:

- ☐ die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen Recherche eingereicht worden ist (nach Regel 23.1(b)).
- ☐ die Veröffentlichungssprache der internationalen Anmeldung (nach Regel 48.3(b)).
- ☐ die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen vorläufigen Prüfung eingereicht worden ist (nach Regel 55.2 und/oder 55.3).

3. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale vorläufige Prüfung auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das:

- ☐ in der internationalen Anmeldung in schriftlicher Form enthalten ist.
- ☐ zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- ☐ bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.
- ☐ bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- ☐ Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.
- ☐ Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfassten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

4. Aufgrund der Änderungen sind folgende Unterlagen fortgefallen:

- ☐ Beschreibung,      Seiten:
- ☐ Ansprüche,      Nr.:
- ☐ Zeichnungen,      Blatt:

5. ☐ Dieser Bericht ist ohne Berücksichtigung (von einigen) der Änderungen erstellt worden, da diese aus den angegebenen Gründen nach Auffassung der Behörde über den Offenbarungsgehalt in der ursprünglich eingereichten Fassung hinausgehen (Regel 70.2(c)).

*(Auf Ersatzblätter, die solche Änderungen enthalten, ist unter Punkt 1 hinzuweisen; sie sind diesem Bericht beizufügen.)*

**INTERNATIONALER VORLÄUFIGER  
PRÜFUNGSBERICHT**

Internationales Aktenzeichen PCT/EP 03/03901

---

6. Etwaige zusätzliche Bemerkungen:

**V. Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung**

- |                                |  |
|--------------------------------|--|
| 1. Feststellung                |  |
| Neuheit (N)                    | Ja: Ansprüche 1-5<br>Nein: Ansprüche     |
| Erfinderische Tätigkeit (IS)   | Ja: Ansprüche 1,2<br>Nein: Ansprüche 3-5 |
| Gewerbliche Anwendbarkeit (IA) | Ja: Ansprüche: 1-5<br>Nein: Ansprüche:   |

2. Unterlagen und Erklärungen:

**siehe Beiblatt**

**Zu Punkt V**

**Begründete Feststellung hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung**

Es wird auf die folgenden Dokumente verwiesen:

- D1: CHEMICAL ABSTRACTS, Bd. 117, Nr. 6, 10. August 1992 (1992-08-10), Columbus, Ohio, US; abstract no.: 50766j, H.OKAZAKI ET AL.: "Manufacture of perylene-3,4,9,10-tetracarboxylic acid diimide" Seite 108 XP002251037
- D2: EP-A-0 525 538 (MILES INC) 3. Februar 1993 (1993-02-03)
- D3: US-A-4 919 848 (HARNISCH HORST) 24. April 1990 (1990-04-24)

**Neuheit:**

Aus den obengenannten Dokumenten ist nicht bekannt, N,N'-disubstituierte Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäurediimide durch die Dimerisierung eines Naphthalin-1,8-dicarbonsäureimids in einem im wesentlichen aus einem unpolar-aprotischen organischen Lösungsmittel und einer alkalimetallhaltigen Base bestehenden, weitgehend homogenen Reaktionsmedium und die Reoxidation der anfallenden Leukoform der Diimide in Gegenwart eines polaren Lösungsmittels, herzustellen (D1: unsubstituierte Dimide; D2: Verwendung einer Alkalischmelze). Der Gegenstand des Anspruchs 1 und des Anspruchs 2, welcher auch diese Verfahrensschritte enthält, ist somit neu (Artikel 33(2) PCT).

Das Dokument D3 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von Naphthalin-1,8-dicarbonsäureimiden durch Umsetzung von Naphthalin-1,8-dicarbonsäureanhydrid mit einem primären Amin in Gegenwart von einer organischen Säure, vorzugsweise Essigssäure (siehe D3, Spalte 28, Zeilen 54-59; Spalte 33, Zeilen 3-23). Als Lösungsmittel wird im Beispiel 1 Toluol (unpolar-aprotisch) verwendet. Der Gegenstand des Anspruchs 3, in welchem ein polar-aprotische organische Lösungsmittel verwendet wird, ist somit neu (Artikel 33(2) PCT).

In keinem der im internationalen Recherchenbericht zitierten Dokumente werden Verbindungen entsprechend der präzisierten Formel IIb gemäß Anspruch 5 offenbart. Der Gegenstand des Anspruchs 5 ist somit neu (Artikel 33(2) PCT).

**Erfinderische Tätigkeit:**

**Ansprüche 1,2:**

Die mit der vorliegenden Erfindung zu lösende Aufgabe liegt in der Suche nach einem

verbesserten Verfahren zur Herstellung von N,N'-disubstituierten Perylimiden, das auch die Herstellung von an den Imidstickstoffatomen durch sterisch stark gehinderte Gruppen substituierten Perylimiden ermöglicht.

Diese Aufgabe wird dadurch gelöst, dass ein Naphthalin-1,8-dicarbonsäureimid in einem im wesentlichen aus einem unpolar-aprotischen organischen Lösungsmittel und einer alkalimetallhaltigen Base bestehenden, weitgehend homogenen Reaktionsmedium dimerisiert wird und die anfallende Leukoform der Perylendiimid in Gegenwart eines polaren Lösungsmittels reoxidiert wird.

Aus D1 wird zwar ein Verfahren bekannt, worin unsubstituiertes Naphthalin-1,8-dicarbonsäureimid in Gegenwart eines unpolar-aprotischen organischen Lösungsmittel und eines Alkalimetallhydroxids dimerisiert wird. Die Reaktionsbedingungen (Aufschlammung, Verwendung von konzentrierten wäßrigen Alkalimetallhydroxydlösungen, die zur Verseifung, bzw. Hydrolyse des substituierten Naphthalimids führen können...) scheinen jedoch ungeeignet, um am Imidstickstoff substituierte Perylimide herzustellen. Zudem gibt dieses Dokument keinen Hinweis darauf, wie solche substituierten Perylimide hergestellt werden können.

Daher beruht der Gegenstand der Ansprüche 1 und 2 der vorliegenden Anmeldung auf einer erfinderischen Tätigkeit (Artikel 33(3) PCT).

#### Ansprüche 3-5

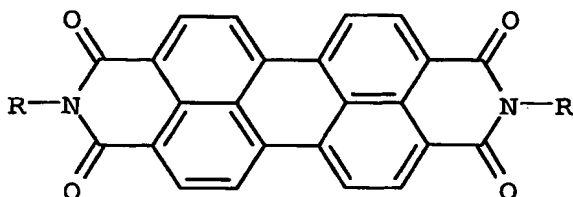
Das Dokument D3 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von Naphthalin-1,8-dicarbonsäureimiden durch Umsetzung von Naphthalin-1,8-dicarbonsäureanhydrid mit einem primären Amin in Gegenwart von einer organischen Säure, vorzugsweise Essigssäure (siehe D3, Spalte 28, Zeilen 54-59; Spalte 33, Zeilen 3-23). Als Lösungsmittel wird im Beispiel 1 Toluol verwendet. Es ist jedoch auch offenbart, daß andere, insbesondere polar-aprotische organische Lösungsmittel verwendet werden können: siehe D3, Spalte 28, Zeilen 54-55: "The reaction is expediently carried out in one of the abovementioned solvents...", wobei diese obengenannten Lösungsmittel auf Spalte 26, Zeilen 4-14 aufgelistet werden.

Zudem werden in D3 (siehe Spalte 28, Zeilen 28-49) auch sterisch stark gehinderte Amine als geeignete Ausgangsverbindungen zitiert. Es scheint daher, daß es dem Fachmann üblich wäre, Toluol durch einen anderen, im D3 zitierten Lösungsmittel zu ersetzen, um die für verschiedene primäre Amine geeigneten Reaktionsbedingungen zu finden.

Daher kann der Gegenstand der Ansprüche 3, 4 und 5 (Naphthalimide), nicht als erfinderisch betrachtet werden (Artikel 33(3) PCT).

## Geänderte Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäurediimiden der allgemeinen Formel I



I

in der die Variablen folgende Bedeutung haben:

R C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>-Alkyl, dessen Kohlenstoffkette durch eine oder mehrere Gruppierungen -O- unterbrochen und/oder das durch C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub>-Cycloalkyl, das durch C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl ein- oder mehrfach substituiert sein kann, Phenyl oder Phenyl-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkyl, das jeweils durch C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl und/oder C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy ein- oder mehrfach substituiert sein kann, -OCOR<sup>1</sup>, -N(R<sup>1</sup>)<sub>2</sub>, -SO<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>, -SO<sub>2</sub>N(R<sup>1</sup>)<sub>2</sub>, -CON(R<sup>1</sup>)<sub>2</sub> und/oder -COOR<sup>1</sup> ein- oder mehrfach substituiert sein kann;

C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub>-Cycloalkyl, dessen Kohlenstoffgerüst durch eine oder mehrere Gruppierungen -O-, -S- und/oder -NR<sup>2</sup>- unterbrochen sein kann und/oder das durch C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl ein- oder mehrfach substituiert sein kann;

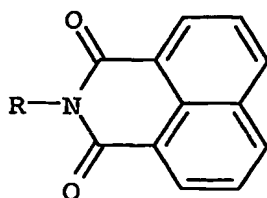
Phenyl, Phenyl-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkyl, Naphthyl oder Hetaryl, das jeweils durch C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy, Phenylazo, Naphthylazo, Pyridylazo, Pyrimidylazo, Cyano, -N(R<sup>1</sup>)<sub>2</sub>, -CON(R<sup>1</sup>)<sub>2</sub> und/oder -COOR<sup>1</sup> ein- oder mehrfach substituiert sein kann;

R<sup>1</sup> C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub>-Cycloalkyl, Phenyl oder Phenyl-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkyl;

R<sup>2</sup> C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, Phenyl oder Phenyl-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkyl,

durch Dimerisierung eines Naphthalin-1,8-dicarbonsäureimids der Formel II

37



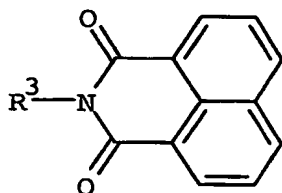
II

5

dadurch gekennzeichnet, daß man die Dimerisierung in einem im wesentlichen aus einem unpolar-aprotischen organischen Lösungsmittel und einer alkalimetallhaltigen Base bestehenden, weitgehend homogenen Reaktionsmedium durchführt und die dabei als Alkalimetallsalz anfallende Leukoform des Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäurediimids anschließend in Gegenwart eines polaren Lösungsmittels reoxidiert.

2. Verfahren zur Herstellung von Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäuredianhydrid, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Naphthalin-1,8-dicarbonsäureimid der Formel IIa

20



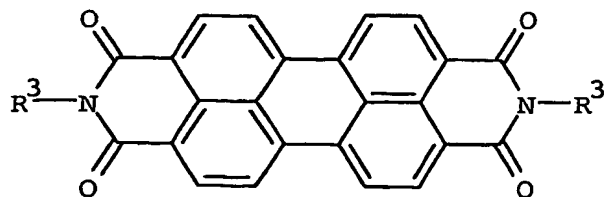
IIa

25

in der  $R^3$  Cyclohexyl oder Phenyl, das jeweils durch bis zu drei  $C_1$ - $C_4$ -Alkylreste substituiert sein kann, bedeutet, in einem im wesentlichen aus einem unpolar-aprotischen organischen Lösungsmittel und einer alkalimetallhaltigen Base bestehenden, weitgehend homogenen Reaktionsmedium dimerisiert und die anschließende Reoxidation der dabei als Alkalimetallsalz anfallenden Leukoform des Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäurediimids der Formel Ia

30

35



Ia

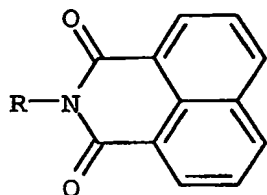
40

45

in Gegenwart eines inerten organischen Lösungsmittels, einer alkalimetallhaltigen Base und von Wasser vornimmt, so daß das Diimid zum Tetraalkalimetallsalz der Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäure verseift wird, und abschließend dieses Salz unter

5 Einwirkung einer wäßrigen anorganischen Säure in das Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäuredianhydrid überführt.

3. Verfahren zur Herstellung von Naphthalin-1,8-dicarbonsäureimiden der allgemeinen Formel II



II

in der die Variablen folgende Bedeutung haben:

R C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>-Alkyl, dessen Kohlenstoffkette durch eine oder mehrere Gruppierungen -O- unterbrochen und/oder das durch C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub>-Cycloalkyl, das durch C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl ein- oder mehrfach substituiert sein kann, Phenyl oder Phenyl-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkyl, das jeweils durch C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl und/oder C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy ein- oder mehrfach substituiert sein kann, -OCOR<sup>1</sup>, -N(R<sup>1</sup>)<sub>2</sub>, -SO<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>, -SO<sub>2</sub>N(R<sup>1</sup>)<sub>2</sub>, -CON(R<sup>1</sup>)<sub>2</sub> und/oder -COOR<sup>1</sup> ein- oder mehrfach substituiert sein kann;

C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub>-Cycloalkyl, dessen Kohlenstoffgerüst durch eine oder mehrere Gruppierungen -O-, -S- und/oder -NR<sup>2</sup>- unterbrochen sein kann und/oder das durch C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl ein- oder mehrfach substituiert sein kann;

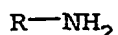
Phenyl, Phenyl-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkyl, Naphthyl oder Hetaryl, das jeweils durch C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy, Phenylazo, Naphthylazo, Pyridylazo, Pyrimidylazo, Cyano, -N(R<sup>1</sup>)<sub>2</sub>, -CON(R<sup>1</sup>)<sub>2</sub> und/oder -COOR<sup>1</sup> ein- oder mehrfach substituiert sein kann;

R<sup>1</sup> C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub>-Cycloalkyl, Phenyl oder Phenyl-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkyl;

R<sup>2</sup> C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, Phenyl oder Phenyl-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkyl,



durch Umsetzung von Naphthalin-1,8-dicarbonsäureanhydrid mit einem primären Amin der allgemeinen Formel III



III

5

dadurch gekennzeichnet, daß man die Umsetzung in Gegenwart eines polar-aprotischen organischen Lösungsmittels sowie einer organischen oder anorganischen Säure oder eines sauren Übergangsmetallsalzes als Katalysator oder in Gegenwart von Phenol vornimmt.

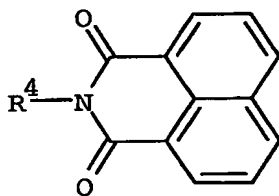
10

4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß man das Reaktionsgemisch nach Abtrennung des Naphthalin-1,8-dicarbonsäureimids II und seiner Hydrolyseprodukte einer Extraktion oder einer azeotropen Destillation unter Normaldruck unterwirft und auf diese Weise das organische Lösungsmittel zusammen mit nichtumgesetztem Amin für weitere Umsetzungen zurückgewinnt.

15

20

5. Naphthalin-1,8-dicarbonsäureimide der allgemeinen Formel IIb



IIb

25

30

in der die Variablen folgende Bedeutung haben:

$\text{R}^4$   $\text{C}_1$ - $\text{C}_{30}$ -Alkyl, das durch  $\text{C}_5$ - $\text{C}_8$ -Cycloalkyl, das durch  $\text{C}_1$ - $\text{C}_6$ -Alkyl ein- oder mehrfach substituiert sein kann, Phenyl oder Phenyl- $\text{C}_1$ - $\text{C}_6$ -alkyl, das jeweils durch  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{18}$ -Alkyl und/oder  $\text{C}_1$ - $\text{C}_6$ -Alkoxy ein- oder mehrfach substituiert sein kann,  $-\text{OCOR}^1$ ,  $-\text{SO}_2\text{NH}_2$ ,  $-\text{SO}_2\text{N}(\text{R}^1)_2$ ,  $-\text{CON}(\text{R}^1)_2$  und/oder  $-\text{COOR}^1$  ein- oder mehrfach substituiert ist und dessen Kohlenstoffkette durch eine oder mehrere Gruppierungen  $-\text{O}-$  unterbrochen sein kann;

35

40

$\text{C}_5$ - $\text{C}_8$ -Cycloalkyl, dessen Kohlenstoffgerüst durch eine oder mehrere Gruppierungen  $-\text{O}-$ ,  $-\text{S}-$  und/oder  $-\text{NR}^2-$  unterbrochen und/oder das durch  $\text{C}_1$ - $\text{C}_6$ -Alkyl ein- oder mehrfach substituiert ist;

45

## 40

Phenyl oder Phenyl-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkyl, das jeweils durch C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy, Phenylazo, Naphthylazo, Pyridylazo, Pyrimidylazo, Cyano, -CON(R<sup>1</sup>)<sub>2</sub> und/ oder -COOR<sup>1</sup> ein- oder mehrfach substituiert ist;

5

Naphthyl, 2- oder 3-Pyrryl, 2-, 3- oder 4-Pyridyl, 2-, 4- oder 5-Pyrimidyl, 3-, 4- oder 5-Pyrazolyl, 6-Chinaldyl, 3-, 5-, 6- oder 8-Chinolinyl, 2-Benzoxazolyl, 5-Benzothiadiazolyl, oder 1- oder 5-Isochinolyl, das jeweils durch C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy, Phenylazo, Naphthylazo, Pyridylazo, Pyrimidylazo, Cyano, -CON(R<sup>1</sup>)<sub>2</sub> und/ oder -COOR<sup>1</sup> ein- oder mehrfach substituiert sein kann;

10

R<sup>1</sup> C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub>-Cycloalkyl, Phenyl oder Phenyl-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkyl;

15

R<sup>2</sup> C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, Phenyl oder Phenyl-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkyl.

20

25

30

35

40

45

Translation

Rec'd PCT/PT  
PATENT COOPERATION TREATY

08 OCT 2004

PCT/EP2003/003901



PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

Applicant's or agent's file reference 0000053458	<b>FOR FURTHER ACTION</b> See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/EP2003/003901	International filing date (day/month/year) 15 April 2003 (15.04.2003)	Priority date (day/month/year) 25 April 2002 (25.04.2002)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC C09B 5/62, 57/08, C07D 221/14		
Applicant BASF AKTIENGESELLSCHAFT		

1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.
2. This REPORT consists of a total of <u>5</u> sheets, including this cover sheet.  <input checked="" type="checkbox"/> This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).  These annexes consist of a total of <u>5</u> sheets.
3. This report contains indications relating to the following items:  I <input checked="" type="checkbox"/> Basis of the report II <input type="checkbox"/> Priority III <input type="checkbox"/> Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability IV <input type="checkbox"/> Lack of unity of invention V <input checked="" type="checkbox"/> Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement VI <input type="checkbox"/> Certain documents cited VII <input type="checkbox"/> Certain defects in the international application VIII <input type="checkbox"/> Certain observations on the international application

Date of submission of the demand 17 September 2003 (17.09.2003)	Date of completion of this report 16 August 2004 (16.08.2004)
Name and mailing address of the IPEA/EP  Facsimile No.	Authorized officer  Telephone No.

## INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/EP2003/003901

## I. Basis of the report

## 1. With regard to the elements of the international application:\*

- ☐ the international application as originally filed
- ☒ the description:  
pages 1-35, as originally filed  
pages \_\_\_\_\_, filed with the demand  
pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_
- ☒ the claims:  
pages \_\_\_\_\_, as originally filed  
pages \_\_\_\_\_, as amended (together with any statement under Article 19  
pages \_\_\_\_\_, filed with the demand  
pages 1-5, filed with the letter of 29 March 2004 (29.03.2004)
- ☐ the drawings:  
pages \_\_\_\_\_, as originally filed  
pages \_\_\_\_\_, filed with the demand  
pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_
- ☐ the sequence listing part of the description:  
pages \_\_\_\_\_, as originally filed  
pages \_\_\_\_\_, filed with the demand  
pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_

## 2. With regard to the language, all the elements marked above were available or furnished to this Authority in the language in which the international application was filed, unless otherwise indicated under this item.

These elements were available or furnished to this Authority in the following language \_\_\_\_\_ which is:

- ☐ the language of a translation furnished for the purposes of international search (under Rule 23.1(b)).
- ☐ the language of publication of the international application (under Rule 48.3(b)).
- ☐ the language of the translation furnished for the purposes of international preliminary examination (under Rule 55.2 and/or 55.3).

## 3. With regard to any nucleotide and/or amino acid sequence disclosed in the international application, the international preliminary examination was carried out on the basis of the sequence listing:

- ☐ contained in the international application in written form.
- ☐ filed together with the international application in computer readable form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in written form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in computer readable form.
- ☐ The statement that the subsequently furnished written sequence listing does not go beyond the disclosure in the international application as filed has been furnished.
- ☐ The statement that the information recorded in computer readable form is identical to the written sequence listing has been furnished.

4. ☐ The amendments have resulted in the cancellation of:

- ☐ the description, pages \_\_\_\_\_
- ☐ the claims, Nos. \_\_\_\_\_
- ☐ the drawings, sheets/fig \_\_\_\_\_

5. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).\*\*

\* Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to this report since they do not contain amendments (Rule 70.16 and 70.17).

\*\* Any replacement sheet containing such amendments must be referred to under item 1 and annexed to this report.

## INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/EP 03/03901

## V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

## 1. Statement

Novelty (N)	Claims	1-5	YES
	Claims		NO
Inventive step (IS)	Claims	1, 2	YES
	Claims	3-5	NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1-5	YES
	Claims		NO

## 2. Citations and explanations

Reference is made to the following documents:

D1: CHEMICAL ABSTRACTS, Vol. 117, No. 6, 10 August 1992 (1992-08-10), Columbus, Ohio, US; abstract no.: 50766j, H. OKAZAKI ET AL.: "Manufacture of perylene-3,4,9,10-tetracarboxylic acid diimide" page 108 XP002251037

D2: EP-A-0 525 538 (MILES INC) 3 February 1993 (1993-02-03)

D3: US-A-4 919 848 (HARNISCH HORST) 24 April 1990 (1990-04-24)

**Novelty:**

The above documents do not disclose the production of N,N'-disubstituted perylene-3,4,9,10-tetracarboxylic acid diimides by dimerising a naphthalene-1,8-dicarboxylic acid imide in a largely homogeneous reaction medium consisting substantially of a non-polar aprotic organic solvent and an alkali metal-containing base and reoxidising the leuco form of the diimides obtained in the presence of a polar solvent (D1: unsubstituted diimides; D2: use of an alkali fusion). The subject matter of claim 1 and

of claim 2, which also contains these method steps, is thus novel (PCT Article 33(2)).

Document D3 describes a method for producing naphthalene-1,8-dicarboxylic acid imides by reacting naphthalene-1,8-dicarboxylic acid anhydride with a primary amine in the presence of an organic acid, preferably acetic acid (see D3, column 28, lines 54 to 59; column 33, lines 3 to 23). Toluene (non-polar aprotic) is used as solvent in example 1. The subject matter of claim 3, in which a polar aprotic organic solvent is used, is thus novel (PCT Article 33(2)).

None of the international search report citations discloses compounds corresponding to formula IIb defined in claim 5. The subject matter of claim 5 is thus novel (PCT Article 33(2)).

Inventive step:

Claims 1, 2:

The problem addressed by the present application lies in the search for an improved method for producing N,N'-disubstituted perylene imides, which also allows the production of perylene imides substituted on the imide nitrogen atoms by highly sterically hindered groups.

The above problem is solved in that a naphthalene-1,8-dicarboxylic acid imide is dimerised in a largely homogeneous reaction medium consisting substantially of a non-polar aprotic organic solvent and an alkali metal-containing base and the leuco

form of the perylene diimide obtained is reoxidised in the presence of a polar solvent.

D1 discloses a method in which unsubstituted naphthalene-1,8-dicarboxylic acid imide is dimerised in the presence of a non-polar aprotic organic solvent and an alkali metal hydroxide. However, the reaction conditions (slurry, use of concentrated aqueous alkali metal hydroxide solutions, which may lead to saponification or hydrolysis of the substituted naphthalene imide...) appear to be unsuitable for producing perylene imides substituted on the imide nitrogen. Nor does this document indicate how perylene imides of this kind can be produced.

The subject matter of claims 1 and 2 of the present application thus involves an inventive step (PCT Article 33(3)).

#### Claims 3 to 5

Document D3 describes a method for producing naphthalene-1,8-dicarboxylic acid imides by reacting naphthalene-1,8-dicarboxylic acid anhydride with a primary amine in the presence of an organic acid, preferably acetic acid (see D3, column 28, lines 54 to 59; column 33, lines 3 to 23). Toluene is used as solvent in example 1. D3 also indicates, however, that other solvents, in particular polar aprotic organic solvents, can be used: see D3, column 28, lines 54 to 55: "The reaction is expediently carried out in one of the abovementioned solvents...", the "abovementioned" solvents being listed in column 26, lines 4 to 14.

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/EP 03/03901

D3 (see column 28, lines 28 to 49) also cites highly sterically hindered amines as suitable starting compounds. It therefore appears common practice for a person skilled in the art to replace toluene with a different solvent such as indicated in D3 in order to find the reaction conditions suitable for different primary amines.

Consequently, the subject matter of claims 3, 4 and 5 (naphthalene imides) cannot be considered inventive (PCT Article 33(3)).